П'єзодіаліз і шляхи його удосконалення стосовно до технології опріснення

А. Т. ПИЛИПЕНКО, академік АН УРСР,
С. С. ДУХІН, доктор хімічних наук,
В. М. ШИЛОВ, кандидат хімічних наук,
Ю. Б. БОРКОВСЬКА, М. І. ЖАРКИХ

Мембранні методи опріснення

Аналіз тенденцій розвитку технології опріснення свідчить про дедалі зростаючу роль мембранних методів. Це стосується насамперед зворотного осмосу [1, 2] і електродіалізу [3], технологія яких відома вже не одне десятиріччя. Значно менше вивчений третій метод — п'єзодіаліз (ПД) [4]. Тим часом не виключено, що саме він допоможе відкрити додаткові резерви у мембранній технології опріснення. Щоб з'ясувати істотні відмінності п'єзодіалізу і традиційних методів опріснення й виділити спільні їх риси, коротко охарактеризуємо останні.

Опріснення електродіалізом (ЕД) досягається при протіканні електроліту вздовж переміжних катіонактивних і аніонактивних мембран під впливом поперечного електричного поля (рис. 1). Вихідна вода надходить у всі камери апарата. З парних камер під дією електричного поля катіони й аніони солей мігрують відповідно крізь катіоно- і аніонообмінні мембрани у непарні. Міграції катіонів з непарних камер у парні перешкоджають аніонітові, а міграції аніонів — катіонітові мембрани. У парних камерах відбувається демінералізація розчину, а в непарних — його концентрація.

Якщо мембранне розділення при електродіалізі здійснюється під дією електричного поля, то при зворотному осмосі (ЗО) для цього використовується перепад тиску.

Фільтрування під тиском крізь іонообмінну мембрану при зворотному осмосі ведеться у такому режимі, що при цьому від розчину відділяється вода, тобто концентрація солі у фільтраті C_f нижча, ніж у вихідному розчині C_1 (рис. 2 *а*):

$$C_f < C_1. \quad (1)$$

Проте можна вести фільтрування у такому режимі, що крізь мембрану, як при діалізі, видалятиметься переважно розчинена речовина, а вихідний розчин опріснюватиметься (рис. 2 *б*). Від зворотного осмосу цей процес радикально відрізняється тим, що у фільтраті концентрація електроліту вища, ніж у вихідному електроліті:

$$C_f > C_1. \quad (2)$$

Видалення крізь мембрану певної частки об'єму розчину V_f, збагаченого сіллю, веде до того, що у тій частці об'єму електроліту, яка не піддавалася фільтрації $(V-V_f)$, концентрація солі знижується. Позначимо цю концентрацію C_d, оскільки зниження концентрації досягнуто за рахунок діалізу,

$$C_d < C_1. \quad (3)$$

Селективність процесу, за аналогією із зворотним осмосом, можна характеризувати формулою

$$\varphi = \left(1 - \frac{C_d}{C_1}\right) \cdot 100\%. \quad (4)$$

Чим вища концентрація електроліту, що надходить у камеру концентрування, тим інтенсивніше видаляється сіль крізь мембрани і тим вища селективність процесу. Рідина надходить до камери концентру-

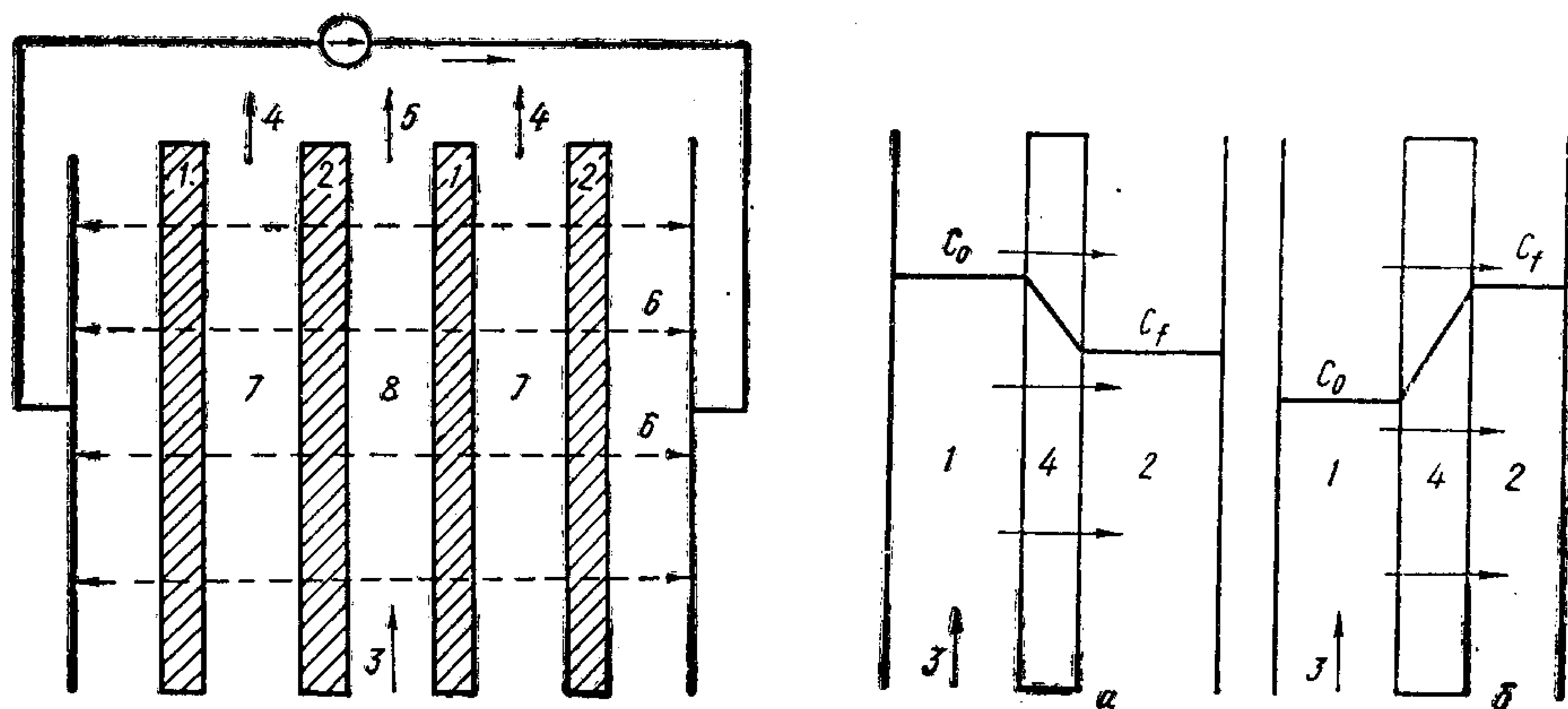


Рис. 1. Електродіалізатор: *1* — катіонна мембрана; *2* — аніонна мембрана; *3* — потік вихідного розчину; *4* — потік знесоленого розчину; *5* — потік концентрованого розчину; *6* — електричний струм; *7* — камера розбавлення; *8* — камера концентрування.

Рис. 2. Загальні схеми зворотного осмосу (*а*) і п'єзодіалізу (*б*): *1* — камера високого тиску; *2* — камера низького тиску; *3* — потік вихідного розчину; *4* — мембрана.

вання, витікаючи з мембрани. Тому в першому наближенні можна припустити, що концентрація іонів у ній така сама, як всередині мембран C_m:

$$C_f \approx C_m. \quad (5)$$

Принципова можливість п'єзодіалізу полягає в тому, що, як це випливає з електрохімії іонітів [5], концентрація рухомих іонів всередині іонообмінної мембрани C_m може набагато перевищувати концентрацію електроліту C_1, що перебуває з нею в рівновазі:

$$C_m \gg C_1. \quad (6)$$

Порівнюючи (5) і (6), одержимо:

$$C_f \approx C_m \gg C_1. \quad (7)$$

Через концентрацію солі у фільтраті C_f і, відповідно, C_m можна виразити концентрацію в діалізаті C_d і одержати формулу для селективності. Для цього досить скористатися рівняннями балансу розчину й солі. Потік рідини, що надходить у камеру знесолення, роздвоюється. Позначимо об'ємну швидкість через мембрану і, відповідно, рівну їй швидкість на виході з мембрани камери концентрування V_f, об'ємну швидкість на виході з камери знесолення V_d. Очевидно, сума згаданих величин дорівнює об'ємній швидкості на вході у камеру опріснення $V = V_f + V_d$.

Загальна кількість солі, що надходить у камеру опріснення, частково переноситься у фільтрат, частково опиняється в опрісненому потоці. Рівняння балансу іонів має вигляд:

$$C_1 (V_f + V_d) = C_f V_f + C_d V_d. \quad (8)$$

Звідси випливає формула

$$\varphi = 1 - C_d/C_1 = V_f/V_d (C_f/C_1 - 1). \qquad (9)$$

Очевидно, ліва частина має той самий смисл, що й при зворотному осмосі і характеризує селективність процесу φ. Справді, $\varphi=1$ відповідає одержанню абсолютно знесоленої води $C_d=0$.

Порівняльна характеристика п'єзодіалізу щодо технології опріснення

Як відомо, основними характеристиками ефективності мембранних методів розділення розчинів є: максимальна концентрація, що її можна досягти у камері концентрування; солевміст опрісненої води; питомі витрати енергії; гідродинамічна проникність.

Застосування як ЕД, так і ЗО дозволяє досягти високої максимальної концентрації у камері концентрування. Чи можна підвищити цей показник за допомогою ПД, при сучасному ступені вивченості методу судити важко.

Порівняно з ЕД п'єзодіаліз може мати ту саму перевагу, що й ЗО,— набагато менші питомі витрати енергії. Якщо можна буде технічно реалізувати ПД при перепадах тиску, порівнянних з використовуваними в ЗО, то при рівній площі й гідродинамічній проникності мембран на основі ПД можливо досягти у кілька разів більшої продуктивності, ніж при ЗО (див. нижче формулу (10)). При цьому питомі витрати енергії будуть у кілька разів менші, ніж при ЗО і ЕД.

Порівнюючи п'єзодіаліз із зворотним осмосом, виходитимемо з припущення приблизно рівної гідродинамічної проникності мембран, застосовуваних у цих методах.

Для одержання методом ЗО об'єму прісної води V_f необхідно такий самий об'єм вихідного розчину профільтрувати через ацетатцелюлозну мембрану під високим тиском. Аналогічного результату можна досягти за допомогою ПД, фільтруючи набагато менший об'єм $V-V_f$, оскільки при ПД прісна вода виробляється не після проходження фільтру, а до нього, за рахунок відфільтровування об'єму $V-V_f$ з концентрацією $C_m \gg C_1$.

Виграш у зниженні об'єму рідини, піддаваної фільтруванню, можна виразити оціночною формулою

$$V_f (\text{ПД})/V_f (\text{ЗО}) = C_1/C_m, \qquad (10)$$

тобто однакову кількість прісної води можна одержати методом ПД при фільтруванні об'єму V_f (ПД) у C_m/C_1 меншого, ніж при ЗО— V_f(ЗО). У цьому й полягає можлива перевага п'єзодіалізу перед зворотним осмосом.

Формула (10) випливає з формули селективності ПД. Нехай ПД проводиться при такій же селективності, як при ЗО, тобто

$$(1 - C_d/C_1)(\text{ПД}) = (1 - C_f/C_1)(\text{ЗО}). \qquad (11)$$

Нехай при цьому одержуємо однакову кількість прісної води

$$V_f (\text{ЗО}) = (V - V_f)(\text{ПД}). \qquad (12)$$

Тоді об'єм рідини, що піддається фільтрації при ПД, можна виразити за допомогою формули (9) так:

$$V_f (\text{ПД})/(V - V_f)(\text{ЗО}) = (1 - C_d/C_1)/(C_f/C_1 - 1). \qquad (13)$$

Звідси при виконанні умови (7) випливає оцінка (10).

Максимальна концентрація, якої можна досягти при концентруванні методом ПД,— C_f наближається до концентрації вільних рухомих

протиіонів у мембрані C_m. Надзвичайно складне питання вимірювання й розрахунку C_f згодом буде розглянуте окремо. Тут же ми скористаємося кінцевим результатом цього попереднього розгляду, який приводить до висновку, що максимально досяжне значення C_f, яке реалізується при спеціальному доборі іонообмінних мембран, перебуває в області одномолярної концентрації; тому виходитимемо з припущення $C_f \sim C_m \approx 1$ моль/л. Виграш у продуктивності при переході від ЗО до ПД тим більший, чим нижчий початковий рівень соленосності.

Згідно з існуючими вимогами, опріснення необхідне, починаючи з концентрації $C_1 \sim 0{,}02$ м/л. Стосовно до таких слабкосолонуватих вод ПД може дати п'ятдесятиразовий виграш у продуктивності мембран порівняно зі ЗО. Якщо навіть у процесі детальної розробки цього наукового напряму виявляться різноманітні труднощі і реальний виграш буде набагато нижчим, все одно можна сподіватися чималої переваги ПД порівняно з ЗО щодо продуктивності мембран. Аналізові згаданих труднощів і присвячений дальший виклад.

Хімічна специфіка іонних взаємодій та ефективність п'єзодіалізу

Ємність обміну іонітних мембран зручно характеризувати концентрацією фіксованих зарядів в одиниці об'єму Q. Високій щільності фіксованих зарядів відповідає невеликий розмір пор і, відповідно, значний ступінь витіснення коіонів з внутрішньомембранного простору, так що у першому наближенні заряд Q компенсується зарядом протиіонів. Різними експериментальними методами доведено, що протиіони у мембрані поділяються на зв'язані з фіксованими зарядами і тому нерухомі і вільні — рухомі. Очевидно, тільки ці останні можуть бути корисними при ПД, тобто C_m слід ототожнювати з концентрацією рухомих протиіонів у мембрані. Оскільки $C_m < Q$ або навіть $C_m \ll Q$, необхідні методи оцінки C_m. Для грубого наближення можна скористатися даними про електропровідність мембран, про так звану точку ізопровідності, в якій провідності мембрани й електроліту рівні. При цьому концентрація електроліту поза мембраною становить C''.

Електропровідність (з точністю до постійного коефіцієнта) виражається добутком концентрації носіїв заряду на рухомість іонів (або на їх коефіцієнт дифузії)

$$\varkappa_1 \sim C_1 D_1, \quad \varkappa_m \sim C_m D_m; \tag{14}$$

тому при однаковій рухомості протиіонів у мембрані D_m та в електроліті D_1

$$D_1 = D_m, \quad C_m \sim C'' \tag{15}$$

одержуємо відповідну оцінку. Так, для мембрани МК-40 C'', г.екв/л, становить при електроліті $NaCl$ — 0,39; $CaCl_2$ — 0,119; HCl — 0,75; KCl — 0,515 [6].

Під час п'єзодіалізу протиіони залучаються до руху потоком рідини. Внаслідок взаємодії з фіксованими зарядами вони відставатимуть від руху рідини. За рахунок цього концентрація електроліту на виході з мембрани виявиться нижчою, ніж у мембрані.

Оскільки взаємодія протиіонів з фіксованими зарядами — це основний фактор, що визначає властивості мембрани і важливий для п'єзодіалізу, коротко спинімося на цьому питанні. Розподіл іонів між зв'язаним і рухомим станом визначається відмінністю між енергією протиіонів у згаданих станах. Прийнято гадати, що основний внесок в енергію протиіонів зумовлений електростатичною взаємодією і енергією її гідратації. Стосовно до розчинів поліелектролітів були розвинуті [7] й підтверджені [8] теоретичні уявлення, згідно з якими кількісні

властивості лінійних поліелектролітів визначаються насамперед лінійною щільністю зарядів вздовж ланцюга, оскільки експериментально встановлено слабку залежність осмотичного коефіцієнта від хімічної природи фіксованих іонів і протиіонів [8]. Саме за цими уявленнями, що були поширені й на інтерпретацію експериментальних даних по зворотному осмосу на сильно заряджених мембранах [9], частка зв'язаних протиіонів дуже велика.

Однак наведеним положенням можна певною мірою протиставити велику кількість експериментальних досліджень, виконаних на різних системах з високою щільністю фіксованого заряду, для яких частка зв'язаних протиіонів виявилася у багато разів нижчою. Це, приміром, результати Стайтера [10], який вивчав ступінь нейтралізації заряду поліглутамінової кислоти кондуктометричним методом. Збіг електрокінетичного заряду і заряду адсорбційного шару ПАР на поверхні краплі масла у воді [11] виявився можливим лише завдяки слабкому зв'язуванню протиіонів. Нарешті, сильна залежність [12] рухливості протиіона від його хімічної природи теж погано узгоджується з концепцією Нагасави [13].

Отже, перспективи удосконалення мембран стосовно до п'єзодіалізу зв'язані з центральною проблемою теорії електролітів і поліелектролітів, яка стосується урахування хімічної специфіки у взаємодії іон — протиіон та колективних взаємодій в електролітах [14].

Не знімається з порядку денного й питання про можливість підвищення ефективності мембран стосовно до п'єзодіалізу за рахунок таких іоногенних груп, ступінь дисоціації яких відносно іонів буде вищим. Однак радикальніше розв'язання сформульованого завдання можливе методами хімії комплексних сполук [15].

П'єзодіаліз і хімія комплексних сполук

Запобігання зв'язуванню протиіонів іоногенними групами мембрани — основний резерв підвищення ефективності ПД. Якби пощастило створити мембрани, де протиіони не переходили б у зв'язаний стан і зберігали б рухливість, а щільність фіксованих зарядів була б не нижчою, ніж в існуючих іонітах, технологічна цінність п'єзодіалізу різко зросла б.

Тут стане в пригоді хімія комплексних сполук. Щоб запобігти зв'язуванню протиіонів, необхідно утруднити їх зближення з іоногенною групою. До того ж треба, щоб електричні впливи сусідніх фіксованих іонів на протиіон не підсумовувалися. Останню умову можна задовольнити, збільшивши відстань між фіксованими зарядами вздовж макромолекулярного ланцюга так, щоб дифузні атмосфери формувалися навколо кожної іоногенної групи окремо. Високу щільність фіксованих зарядів при цьому можна зберегти, застосовуючи багатовалентні іони. Багатовалентні ж катіони, використовувані як фіксовані заряди, захистимо від утворення іонних пар з протиіонами за допомогою лігандів.

При виборі ліганду слід враховувати ряд умов: високу кінетичну стійкість відносно обміну на молекули води і протиіони, досить значний розмір, при якому відстань максимального зближення з центральним іоном буде такою великою, що енергія електростатичної взаємодії центральний іон — протиіон виявиться недостатньою для зв'язування. Ці умови можуть задовольнятися при оптимальному виборі поєднання центрального іона й ліганду з наведених нижче рядів:

етиленамін $NH_2 - (CH_2)_2 - NH_2$,

діетилентріамін $NH_2 - (CH_2)_2 - NH - (CH_2)_2 - NH_2$,

триетилентетраамін $NH_2 - (CH_2)_2 - NH - (CH_2)_2 - NH_2$.

На жаль, набагато складніше запропонувати розв'язання аналогічного завдання, використовуючи аніон як центральний іон. Однак і маю-

чи тільки аніоніт, де при високій ємності обміну унеможливлюється зв'язування протиіонів, можна набагато підвищити ефективність п'єзодіалізу, що буде показано нижче.

Синтез і дослідження мозаїчних мембран стосовно до п'єзодіалізу

Необхідною умовою перебігу будь-якого процесу розділення розчинів електролітів є локальна електронейтральність: концентрації катіонів та аніонів у будь-якій точці розчину (за винятком області, зайнятої подвійним шаром) мають бути рівними. Тому п'єзодіаліз на одній зарядженій мембрані неможливий: з мембран не може безперервно витікати рідина, що несе іони тільки одного знаку. Однак, якщо у безпосередній близькості від певної, скажімо, катіонітної, мембрани розмістити мембрану з зарядом іншого знаку (аніонітну), рідина, що витікає, нестиме іони обох знаків: катіони — через катіоніт, аніони — через аніоніт (рис. 3). Першою системою, на якій пощастило реалізувати описаний ефект, були мозаїчні мембрани.

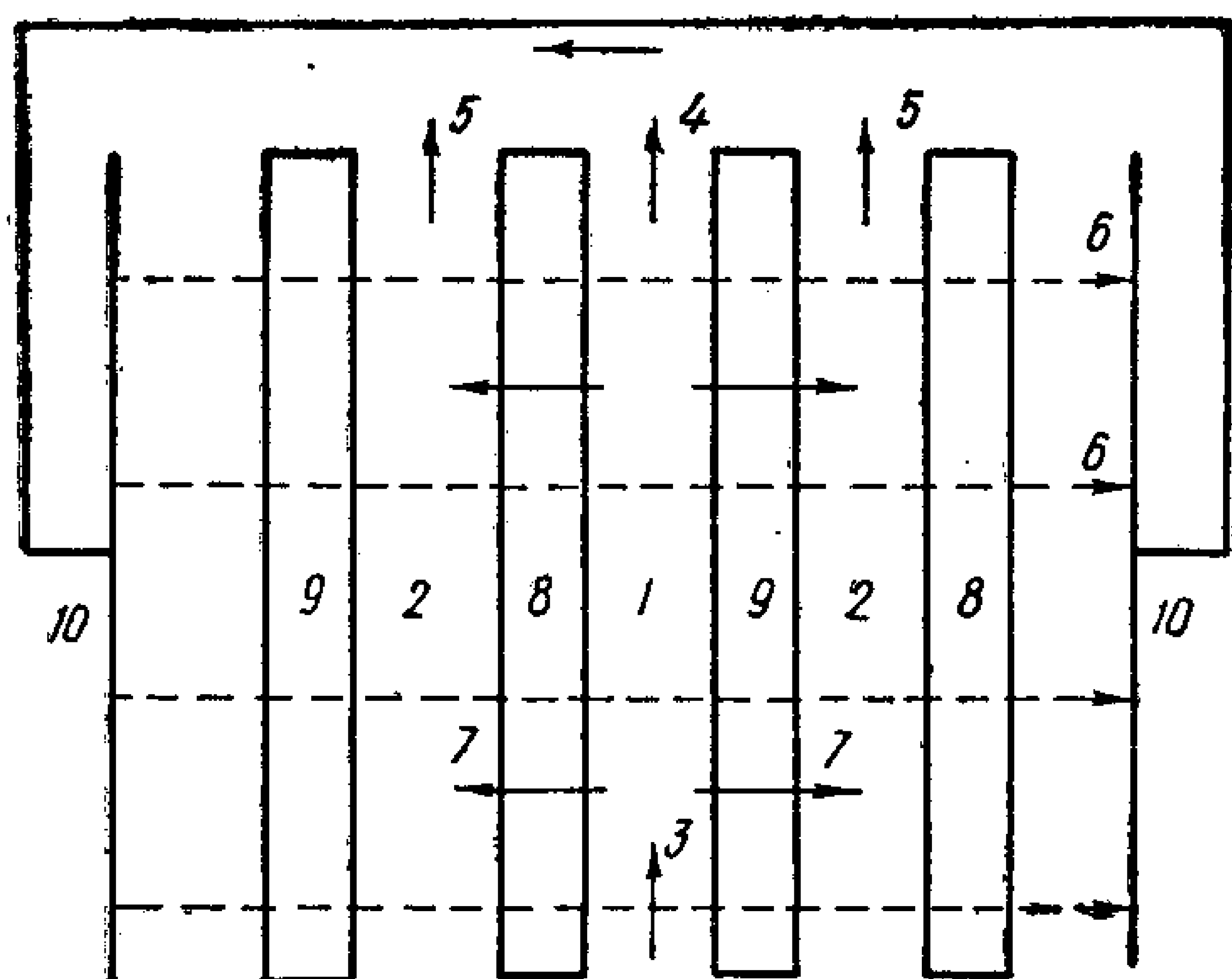


Рис. 3. П'єзодіалізатор: *1* — камера високого тиску (розбавлення); *2* — камера низького тиску (концентрування); *3* — потік вихідного розчину; *4* — потік знесоленого розчину; *5* — потік концентрованого розчину; *6* — кільцевий електричний струм; *7* — потік об'єму; *8* — аніонітна мембрана; *9* — катіонітна мембрана; *10* — електроди.

Вперше думка про створення таких мембран з незвичайними кінетичними властивостями була висловлена у 1932 році Карлом Соллнером. Згодом учений та його співробітники експериментально підтвердили існування таких властивостей: негативного осмосу (потік об'єму при осмосі через мозаїчну мембрану спрямовується у бік більш розбавленого розчину), підвищеної солепроникності (потік під дією перепаду концентрації в 50—100 разів перевищував потік через зарядовогомогенну мембрану) та ін. [16].

Перше повідомлення про застосування мозаїк для опріснення у процесі п'єзодіалізу з'явилось у 1961 році [19]. Після цього вийшов ряд робіт, присвячених як теоретичному аналізу явищ переносу в мозаїках, зокрема при п'єзодіалізі [4, 16—18, 20], так і спробам створення мозаїк, придатних для використання у п'єзодіалізних опріснювальних апаратах. Огляд досягнень у цьому напрямі знаходимо у [4], докладніші відомості — у роботах [22—24].

Найкращі результати дає латекс-поліелектролітна технологія [26]. При синтезі виходять з розчинів полікатіоніту (полістиролсульфонату натрію) й бутадієнстирольного латексу (діаметр частинок приблизно 1000 Å). Розчини змішують і готують плівку. Після висихання її структурують у розчині хлористого алюмінію у суміші диметилового ефіру і дихлоретану. Після цього виконують хлорметилювання хлорметиловим ефіром у середовищі дихлоретану (каталізатор — $SnCl_4$) і амінування триметиламіном у середовищі метанолу і діоксану. Одержані таким способом мозаїки мають товщину 0,3—0,4 мм і відзначаються високою міцністю: вони витримують без підкладки тиск понад 100 атмосфер.

Певного успіху в п'єзодіалізі було досягнуто на мозаїках, одержаних таким способом [4, 24]: брали готові іонообмінні мембрани і складали в пакет у порядку А—К—А—К і т. д.; цей пакет перетворюється на монолітний блок чи склеюванням, чи (частіше) зварюванням під дією нагрівання й тиску. Від одержаного блока відрізували тонку пластинку в такому напрямі, щоб вона складалася з поперемінних смужок катіоніту й аніоніту (ширина цих смужок дорівнює товщині вихідних мембран).

Описано й інші методи синтезу мозаїк [4, 24, 25, 27].

У найновішій роботі з проблеми [41] описано, як за допомогою мозаїчної мембрани (технологія синтезу не наведена) при тиску порядку 100 атмосфер досягнуто чотириразового концентрування вихідного розчину NaCl (C_1=0,25 моль/л).

Оцінка ефективності ПД на основі класичних електрокінетичних явищ

При протисканні розчину крізь заряджену мембрану виникає потенціал течії [28, 29], прикладений до мембрани таким чином, що він зменшує потік протиіонів і збільшує потік коіонів. Величина його визначається з умови електронейтральності розчину, що витікає (заряд, виношуваний протиіонами, дорівнює зарядові, виношуваному коіонами). При наявності потенціалу течії потік солі крізь мембрану за порядком величин дорівнює потокові коіонів (а останній невеликий). Якщо ж вжити спеціальних заходів для забезпечення електронейтральності розчину, що витікає (зробити мозаїчну мембрану або пакет мембран), то потенціал течії не виникає і протискання рідини супроводжується протіканням струму течії. При цьому крізь мембрану проходить потік солі, за порядком порівнянний з потоком протиіонів, а це чимала величина.

Отже, найфундаментальнішим фізичним явищем, на якому грунтується ПД, є струм течії — широко відоме, поряд з потенціалом течії та електроосмосом, класичне електрокінетичне явище у мембранах.

Найзручніший апарат для опису всіх згаданих явищ дає нерівноважна термодинаміка [30—32]. На її основі струм течії легко виразити через кінетичні коефіцієнти, що характеризують електроосмос L_{12} та гідродинамічний опір мембрани L_{22}, і таким чином одержати оцінку для концентрації на виході з мембрани

$$C' = L_{12}/2FL_{22}. \quad (16)$$

Скориставшись експериментальними даними [33—40] щодо кінетичних властивостей іонообмінних мембран, легко оцінити величини C' (див. таблицю). Звідси можна дійти певних висновків.

Кінетичні коефіцієнти іонообмінних мембран

Марка	Тип мембрани	ЭЕ, мекв/г	Товщина, мм	L_{22}, $\frac{см}{атм}$	L_{12}, $\frac{а}{см^2 \cdot атм}$	L_{11}^{-1}, ом·см²	C', $\frac{моль}{л}$
МПФС-26	Катіонітна гомогенна	1,9	0,21	$1,09 \cdot 10^{-6}$	$2,14 \cdot 10^{-4}$	1,92	1,96
МВП-7	Аніонітна гомогенна	1,8	0,33	$1,06 \cdot 10^{-6}$	$1,19 \cdot 10^{-4}$	2,77	1,16
МК-40	Катіонітна гетерогенна	2,3	0,4	$3,6 \cdot 10^{-6}$	$1,65 \cdot 10^{-5}$	7,3	0,048
МА-40	Аніонітна гетерогенна	3,2	0,4	$1,9 \cdot 10^{-6}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$	7,47	0,063
AMF C103	Катіонітна	1,2	0,2	$2,9 \cdot 10^{-7}$	$2,23 \cdot 10^{-5}$	3,25	0,77
AMF A103	Аніонітна	1,5	0,22	$1,09 \cdot 10^{-6}$	$2,2 \cdot 10^{-5}$	4,33	0,205

По-перше, як серед вітчизняних, так і серед зарубіжних промислових іонообмінних мембран є зразки, яким притаманна висока концентрація рухомих протиіонів і які можна застосовувати для дослідів по ПД.

По-друге, існує велика розбіжність у значеннях C' (до трьох порядків) для мембран, подібних за іншими властивостями: провідністю, числами переносу тощо. Це свідчить про корисність вимірювання кінетичних коефіцієнтів і виконання оцінок за (16).

П'єзодіаліз на однорідних мембранах

Термін п'єзодіаліз вказує на відмінність цього процесу від електродіалізу і на спільні риси обох процесів. При ЕД так само має забезпечуватися умова електронейтральності: з камери концентрування катіони та аніони можуть видалятися тільки у рівних кількостях (при рівній валентності). Але це свідчить про можливість забезпечувати умови електронейтральності при п'єзодіалізі на основі компонування однорідних катіонітних та аніонітних мембран, використовуваних в електродіалізі. У цьому варіанті ПД просторове розміщення катіонобмінних і аніонобмінних мембран і просторовий розподіл потоків такі самі, як при ЕД (рис. 3). Проте якщо для здійснення ЕД необхідно використовувати і перепад тиску, і електричне поле, то для ПД електричне поле непотрібне. Той самий перепад тиску, що переміщує розчин вздовж установки і вздовж мембран, забезпечує й фільтрування крізь мембрани.

Стосовно до розглянутої схеми (див. рис. 3) процес можна описати так. Під впливом надлишку тиску в камері опріснення певна частка розчину відфільтровується крізь катіонообмінну та аніонообмінну мембрани в камеру концентрування. Тут встановлюється вища концентрація електроліту C_f, ніж початкова C_1. В результаті відфільтровування електроліту вищої концентрації концентрація електроліту вздовж камери опріснення знижується, так що на виході з неї можна досягти значення концентрації C_d набагато меншого за C_1.

Відмінності у конструкції п'єзодіалізатора зумовлені суворішими вимогами до герметизації і більшими механічними навантаженнями на мембрани, що зв'язане з використанням високого тиску при ПД. Низьку міцність іонітних мембран можна, очевидно, компенсувати, застосовуючи тангенціальне підведення вихідного розчину і відведення концентрату вздовж тканинних прокладок. У цьому випадку установка повинна являти собою шари аніонітної мембрани, тканини і катіонітної мембрани, що чергуються між собою. Подібне конструктивне рішення на перший погляд здається надзвичайно сміливим і проблематичним. Однак близькі за ідеєю конструкції вже використовуються при рулонній укладці мембран у зворотному осмосі [21].

Оптимальний режим ПД полягає в тому, що конвективні потоки катіонів та аніонів з камери опріснення в камеру концентрування рівні за абсолютною величиною. Без спеціального регулювання ця умова нездійсненна. Справді, гідродинамічна проникність аніонітної й катіонітної мембран неоднакова у загальному випадку, так що потоки розчину крізь них різні; різними можуть бути й потоки катіонів та аніонів.

Нехай конвективні потоки катіонів будуть більшими за потоки аніонів. В результаті перевищення потоку катіонів у перший момент в камері концентрування виникає позитивний заряд, а в камері опріснення — негативний. Це спричиняє виникнення різниці потенціалів на мембранах, спрямованої таким чином, що потік катіонів зменшується, а потік аніонів збільшується. Зниження потоку катіонів погіршує селективність процесу.

Якщо гідродинамічний опір однієї з мембран набагато більший, ніж опір іншої, слід ввести регульований гідродинамічний опір в установку. За допомогою вентиля можна змінювати співвідношення гідродинамічних потоків, а значить, і потоків катіонів та аніонів. Оптимальне співвідношення потоків можна встановити експериментально. Йому відповідатиме відсутність поляризаційного електричного поля, яке гальмувало б винесення катіонів, а значить, максимальний ефект опріснення. Необхідно, щоб крайні пакети мембрани були різної природи, наприклад, перша — катіонітна, а *n*-на (при загальній кількості мембран *n*) — аніонітна. Проте і тоді не забезпечується умова електронейтральності для потоків, що витікають з першої та *n*-ної мембран. Якщо потоки всередині пакета формуються за рахунок

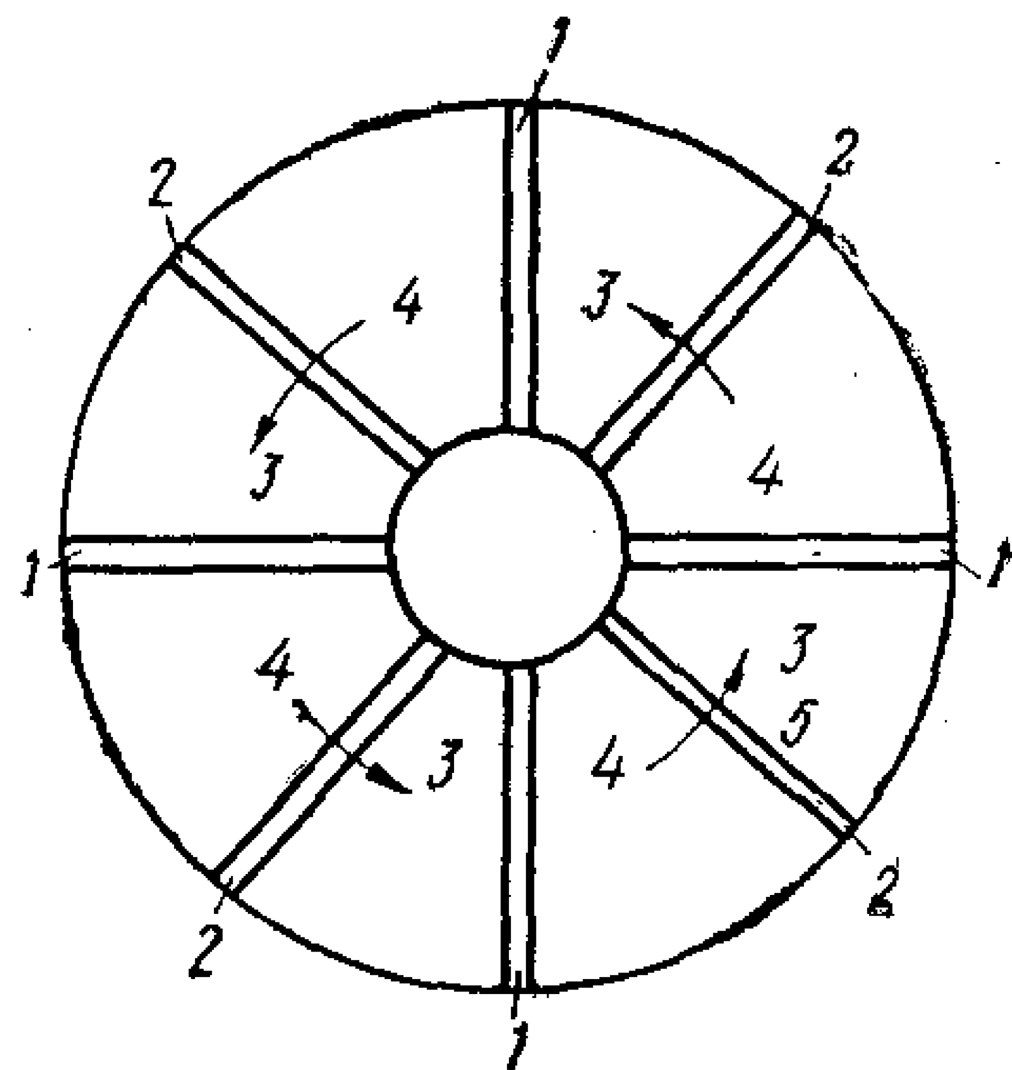


Рис. 4. Вінцева схема п'єзодіалізу: *1* — катіонітна мембрана; *2* — аніонітна мембрана; *3* — камера високого тиску (знесолення); *4* — камера низького тиску (концентрування); *5* — кільцевий електричний струм.

злиття потоків, що витікають з катіонітної та аніонітної мембран, то потік, який обмиває першу мембрану, несе тільки катіони, а *n*-ну — тільки аніони. Це ускладнення можна усунути двома методами.

Перший з них полягає в тому, щоб забезпечити злиття зовнішніх потоків, які обмивають крайні мембрани пакета. Спосіб буде досить ефективним тільки за умови, якщо об'єднання катіонів та аніонів здійснюватиметься для кожного малого потоку, котрий протікає через малу ділянку поверхні крайньої мембрани. Для цього крайні мембрани мають виявитися сусідніми, а майже плоско-паралельний зазор між ними повинен бути досить тонким. Але це означає, що крайні мембрани перебуватимуть у такому ж положенні, як і решта, система ж мембран у цілому набуває нової симетрії (рис. 4), що нагадує симетрію віночка квітки.

Можна, очевидно, зберегти строго паралельний розподіл мембран (пакетний варіант п'єзодіалізу), якщо зовні від крайніх мембран розташувати електроди й за їх допомогою вводити аніони в потік, котрий обмиває аніонну мембрану. При цьому в зовнішньому колі, яке з'єднуватиме згадані електроди, немає необхідності встановлювати джерела живлення. Пакет мембран і зовнішня ділянка кола в цілому утворюють замкнене електропровідне коло. Різниця потенціалів на електродах рівна за величиною і протилежна за знаком різниці потенціалів на пакеті мембран. Остання виникає при протіканні розчину через електрохімічно активну діафрагму, тобто як потенціал течії. Отже, навіть без введення у зовнішнє коло джерела ЕРС у ньому протікає струм, що дорівнює струмові, який протікає через пакет мембран. Ситуація тут повністю аналогічна тій, що має місце при зміні струму течії.

Струм течії вимірюють приладом, опір якого набагато менший за опір діафрагми. Аналогічно, щоб не зменшувати винесення солі при п'єзодіалізі, необхідно запобігти значному падінню потенціалу на пакеті мембран і, відповідно, у зовнішньому колі, для чого опір останнього має бути меншим за опір пакету мембран.

Метою ПД є розділення розчинів, тому він завжди відбувається при наявності перепаду концентрації електроліту по різні боки мембрани. Дифузні потоки, які виникають в результаті цього, зменшують ефективність ПД і не дають досягти у камері концентрування значення C', визначеного (16). Прикладення тиску викликає струм течії, наявність перепаду концентрації спричиняє струм дифузійного потенціалу; якщо названі струми стануть рівними, дальше зростання перепаду концентрації неможливе. Тому для досягнення помітного концентрування необхідно працювати при якнайвищому тиску. Оцінка за даними таблиці для $\Delta p = 100$ атм і мембран типу МПФС-26, МВП-7 дає значення $(C_2/C_1)_{max} \sim 3$. Це — невелика величина порівняно з відношенням C'/C_1, яке для тих самих мембран при $C_1 = 0{,}05$ м/л досягає $C'/C_1 \sim \sim 20$. До того ж слід звести до мінімуму роль дифузійного потоку солі через мембрану, який спричиняє зростання її концентрації в опрісненому потоці. Для цього досить використати достатньо товсті мембрани при достатньо високій швидкості фільтрації, що забезпечить величину критерію Пекле, більшу за одиницю. Це відповідає високим гідродинамічним опорам і знову веде до необхідності використання високих тисків (порядку 100 атм стосовно до існуючих мембран).

Література

1. Harris F. L., Humpreys G. B., Spiegler K. S. Reverse Osmosis in Water Desalination.— In: Membrane Separation Processes (Ed. by P. Mears.— Amsterdam: Elsevier, 1976, p. 127—187.
2. Технологические процессы с применением мембран. / Под ред. Р. Лейси, С. Лоэб.— М. : Мир, 1976.—370 с.
3. Гребенюк В. Д. Электродиализ.— Киев : Техніка, 1976.—159 с.
4. Leitz F. B. Piezodialysis.— In: Membrane Separation Processes / Ed. by P. Mears.— Asterdam: Elsevier, 1976, p. 261—295.
5. Лурье А. А. Сорбенты и хроматографические носители.— М. : Химия, 1972.—319 с.
6. Гнусин Н. П., Гребенюк В. Д. Электрохимия гранулированных ионитов.— Киев : Наук. думка, 1972.—319 с.
7. Cenway B. E., Rarradas R. G. Chemical Physics of Ionic Solution.—New York : Wiley, 1966.— 152 p.
8. Маринский Я. А. Интерпретация обменных явлений.— В кн.: Ионный обмен.— М. : Мир, 1978, с. 9—75.
9. Hoffer E., Kedem O. Hyperfiltration in Charged Membranes.— J. Phys. Chem., 1972, **76**, N 24, p. 3638—3641.
10. Stighter D. Random Orientation in External Field and Application to Polyelectrolytes.— J. Phys. Chem., 1978, **82**, N 12, p. 1424—1429.
11. Haydon D. A. The Electrical Double Layer and Electrokinetic Phenomena.— In: Recent Progress in Surface Science / Ed. by Danielly J. F., Panknurst K. G. A., Ridiford A. C.— N. Y. : Academic Press, 1964, p. 94—157.
12. Гельферих Ф. Кинетика ионного обмена.— В кн.: Ионный обмен.— М. : Мир, 1968, с. 282—331.
13. Rice S. A., Nagasava M. Polyelectrolyte Solutions.— N. Y. : Academic Press, 1961.—430 p.
14. Юхновский И. Р. Некоторые вопросы современного состояния теории равновесных систем заряженных частиц.— УФЖ, 1969, **14**, № 5, с. 705—711.
15. Умланд Ф., Янсен А., Тириг Д., Вюнш Г. Комплексные соединения в аналитической химии.— М. : Мир, 1975.—527 с.
16. Weinstein J. N., Bunow B. J., Caplan S. R. Transport Properties of Charge-mosaic Membranes, I. Theoretical model.— Desalination, 1972, **11**, N 3, p. 341—377.
17. Weinstein J. N., Misra B. M., Kalif D., Caplan S. R. Transport Properties of Charge-mosaic Membranes, II. Experimental Studies.— Desalination, 1973, **12**, N 1, p. 1—17.
18. Dardner C. R., Weinstein J. N., Caplan S. R. Transport Properties of Charge-mosaic Membranes. III. Piezodialysis.— Desalination, 1973, **12**, N 1, p. 19—33.
19. Kollsman P. U. S. Patent N 2978472, 1961.
20. Weinstein J. N., Leitz F. B. Piezodialysis: a Comparison of Theoretical Treatments.— Desalination, 1975, **16**, N 2, p. 245—251.

21. Очистка сточных вод на зарубежных фабриках. Охрана природы и охрана труда.— М. : Цветметинформация, 1974.—47 с.
22. Leitz F. B., McRae W. A. An Engineering Analysis of Piezodialysis.— Desalination, 1972, **10**, N 3, p. 293—307.
23. Leitz F. B. Piezodialysis.— Desalination, 1973, **13**, N 3, p. 373—388.
24. Deitz F. B., Shorr J. Development of Membranes and Resins for Piezodialysis.— Desalination, 1974, **14**, N 1, p. 11—20.
25. Chapiro A., Shritzer C. Preparation de Membranes Acidobasiques a Structure Mosaique.— C. r. Acad. Sci., 1972, **275**, N 11, p. 563—570.
26. Leitz F. B. Research on Piezodialysis. Part IV.— Res. Develop. Rept. N 988, Office of Saline Water, U. S. Department of the Interior, 1974.—110 p.
27. Yamaba T., Umesava K., Yoshida S., Takay N. Piezodialysis: Styrene-butadiene Copolymer Membrane.— Desalination, 1974, **15**, N 1, p. 127—135.
28. Фридрихсберг Д. А. Курс коллоидной химии.— Л. : Химия, 1974.—352 с.
29. Духин С. С. Электропроводность и электрокинетические свойства дисперсных систем.— Киев : Наук. думка, 1975.—246 с.
30. Де Гроот С. П. Термодинамика необратимых процессов.— М. : ГИИТЛ, 1956.— 280 с.
31. Духин С. С., Дерягин Б. В. Электрофорез.—М. : Наука, 1976.—328 с.
32. Дерягин Б. В., Духин С. С. Применение термодинамики необратимых процессов к диффузионно-электрической теории электрохимических явлений.— В кн.: Исследования в области поверхностных сил.— М. : Наука, 1967.—305 с.
33. Варенцов В. К., Певницкая М. В. Электропроводность ионообменных мембран и неоднородность их строения.— Изв. СО АН СССР, сер. хим. наук, 1973, № 14, вып. 2, с. 3—8.
34. Певницкая М. В., Козина А. А. Гидродинамическая проницаемость промышленных ионообменных мембран.— ЖПХ, 1975, **47**, № 3, с. 1583—1590.
35. Певницкая М. В., Козина А. А., Евсеев Н. Г. Электроосмотическая проницаемость ионных мембран.— Изв. СО АН СССР, сер. хим. наук, 1974, № 9, вып. 4, с. 137—140.
36. Leitz F. B., Alexander S. S., Douglas A. S. Research on Piezodialysis. Part I.— Res. Develop. Rept. N 452, Office of Saline Water, U. S. Department of the Interior, 1969.—18 p.
37. Gardner C. R., Patersen R. Comparison of Transport Properties of Normal and Expanded Forms of a Cation-exchange Membrane, Parts I, II. III.— J. Chem. Soc. (A), 1971, p. 2254—2264; J. Chem. Soc. Faraday Trans., 1972, p. 2020—2040.
38. Folley J., Klinovski R., Meares P. Differential conductance Coefficient in a Cation-exchange Membrane.— Proc. R. Soc. London, A, 1974, **336**, p. 327—336.
39. Demarty M., Selegny E. Chimie physique macromoleculaire.— C. R. Sci. C., 1973, **276**, p. 1549—1554.
40. Dorst W., Polak P. J., Caramazza R., Staverman A. J. Permeability measurements on ion-selective membranes.— Gazzeta Chimica Italiana, 1962, **92**, p. 1241—1250.
41. Winnicki T., Blazjiewska G., Mika-Gibala A. Piezodialytic Transport across Charge Mosaic Membranes.— Desalination, 1980, **32**, N 1—3, p. 77—89.

УДК 628.165